

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ЧАСТИЧНО СМОЧЕННОМ ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА

В. А. Кириллов, И. А. Михайлова, С. И. Фадеев*, В. К. Королёв*

Институт катализа им. Г. К. Борескова, 630090 Новосибирск, v.a.kirillov@catalysis.nsk.su

*Институт математики им. С. Л. Соболева, 630090 Новосибирск

Разработана математическая модель для анализа протекания газожидкостных реакций гидрирования углеводородов, сопровождаемых испарением жидкости и химическим превращением в жидкой и паровой фазах на пористом зерне катализатора. Численно исследованы критические явления, возникающие при взаимодействии экзотермической каталитической реакции, межфазовых переходов, многокомпонентной диффузии и капиллярного впитывания. Определены области множественности стационарных режимов в зависимости от смоченности внешней поверхности зерна катализатора, активности катализатора, теплового эффекта реакции, теплоты испарения и параметров, характеризующих пропитывание зерна жидкостью. Проведенное сравнение с экспериментальными данными подтвердило адекватность математической модели.

Ключевые слова: многофазные процессы, экзотермическая реакция, пористое зерно катализатора, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Основу большинства процессов нефтехимического синтеза и нефтепереработки составляют реакторы с орошаемым слоем катализатора, через который движутся газ и жидкость в режиме нисходящего или восходящего потока. Эти реакторы обычно работают в устойчивом стационарном режиме. Однако опыт эксплуатации и полученные в течение последних двадцати лет экспериментальные данные указывают, что при определенных условиях возникают локальные перегревы слоя катализатора, наблюдаются явления гистерезиса, колебания температур и, соответственно, составов фаз, протекание побочных реакций. Все эти факторы ведут к снижению производительности реактора. Особую опасность при этом представляют режимы работы, приводящие к тепловому взрыву в слое катализатора [1, 2].

В условиях, когда большие объемы газа подаются в реактор в режиме нисходящего потока, в слое катализатора одновременно могут находиться полностью затопленные, частично смоченные и сухие зерна катализатора [3]. На частично смоченных зернах катализатора вследствие тепловыделения происходят разогрев катализатора и испарение реагирующих

компонентов, что создает условия для протекания, наряду с жидкофазной реакцией, реакции парофазного гидрирования на несмоченных зернах [2, 4–6]. Исследование описанных явлений, выяснение природы химических и фазовых взаимодействий, изучение влияния течения фаз и процессов тепло- и массопереноса на возникновение и развитие критических состояний необходимы для создания теории безопасной работы реакторов с участием нескольких фаз.

Важное место в решении этой задачи занимает анализ процессов на пористом зерне катализатора. В первых работах (см., например, [7]), посвященных этому вопросу, рассматривалось изотермическое пористое зерно со смоченной внешней поверхностью и полностью затопленное внутри. На основе такой модели рассчитывалась степень использования зерна и определялись лимитирующие стадии процессов переноса. В последующих моделях [8, 9] была сделана попытка конкретизировать условия обтекания зерна газожидкостным потоком с учетом влияния частичной смоченности внешней поверхности на степень использования. Экспериментально обнаруженные неизотермичность зерна катализатора и разрушение зерна из-за резкого повышения давления внутри пористой структуры в реакциях разложения перекиси водорода и гидразина [10, 11] привели к необхо-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-01-00035).

димости разработки более детальных математических моделей [12]. В данных работах впервые было показано значительное влияние фазовых превращений на возникновение критических режимов и появление множественности стационарных состояний пористого зерна. В работах [13, 14] при рассмотрении внутрипоровой конденсации в зерне катализатора, находящегося в потоке насыщенного пара, было установлено, что степень затопления зерна жидкостью зависит, помимо прочих факторов, от скорости тепловыделения и распределения пор зерна по радиусу. В проведенных в [15–17] экспериментах на модельных пористых структурах и реальных зернах катализатора обнаружена множественность тепловых стационарных режимов зерна катализатора в условиях гетерогенных каталитических реакций гидрирования, протекающих в жидкой и парогазовой фазах. Для их описания в [18] предложена достаточно детальная математическая модель, базирующаяся на предположениях об однородности пористой внутренней структуры и полном испарении жидкости в узкой зоне внутри зерна. Показано, что внутри зерна образуются полностью затопленная и сухая зоны, установлено значительное влияние испарения жидкости, капиллярного впитывания и химической реакции в парогазовой фазе на возникновение перегрева зерна катализатора и степень его использования. Предположение о монодисперсной пористой структуре и упрощение механизма процессов переноса вне и внутри зерна ограничило предсказательные возможности математической модели [18]. Эта работа и экспериментальные данные [17] показали необходимость разработки модели, более точно учитывающей влияние таких факторов, как активность катализатора, пористая структура, теплопроводность зерна, смоченность внешней поверхности и условия насыщенности внешнего потока, на тепловые режимы пористого зерна. Решению этих вопросов посвящена настоящая работа.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При формализации математической модели сделаны следующие предположения.

Зерно катализатора представляет собой бесконечную пористую каталитическую пластину с координатой по толщине l , $0 \leq l \leq L$ (рис. 1). Пористая структура каталитической пластины задается функцией плотности

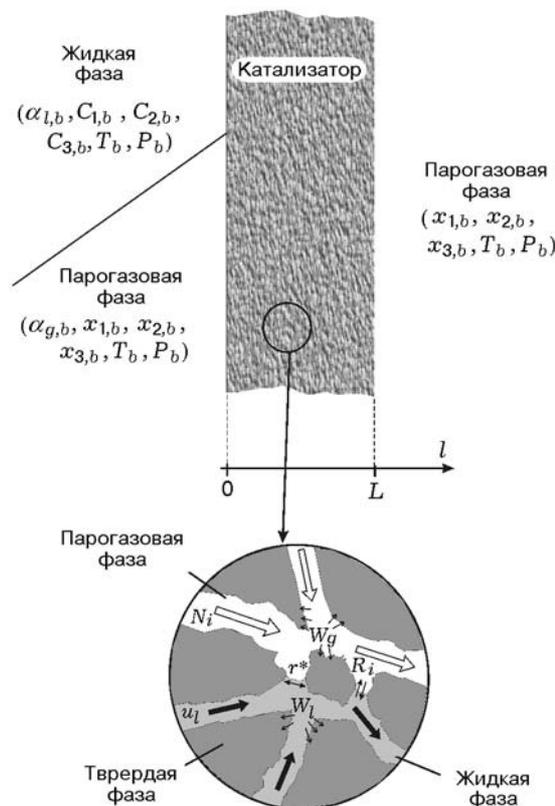


Рис. 1. Схема физической модели рассматриваемых процессов

распределения пор в зависимости от радиуса пор r :

$$f(r) = \frac{r \exp(-r/\bar{r})}{(\bar{r})^2}, \quad (1)$$

где \bar{r} — средний радиус.

Параметры и переменные величины, характеризующие состояние многофазной системы (температура T , давление P , состав газовой и жидкой фаз и т. д.), в каждом значении координаты l принимаются как средние по ансамблю пор, находящихся в объеме $(l, l + \Delta l)$. Точно так же осредняются объемные доли жидконаполненных (α_l) и газонаполненных (α_g) пор; эти величины являются переменными задачи и для каждого значения l определяются из условия затопленности тех пор, радиусы которых меньше некоторого критического значения:

$$\alpha_l(l) = \frac{\int_{r_{\min}}^{r^*(l)} f(r) dr}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) dr},$$

$$\alpha_g(l) = 1 - \alpha_l(l), \quad (2)$$

где $r^*(l)$ — критический радиус пор, распределение значений которого вдоль пластины катализатора определяется из уравнений модели.

Пластина с правой стороны обдувается парогазовым потоком, с левой — газожидкостным. Подаваемый газожидкостный поток обуславливает частичную смоченность пластины: $\alpha_l|_{l=0} = \alpha_{l,b} > 0$.

Внутри каталитической пластины на смоченной и сухой поверхностях пор (соответственно в жидкой и газовой фазах) протекает экзотермическая каталитическая реакция $A + H_2 \rightarrow B$.

Скорости межфазовых переходов определяются на основе молекулярно-кинетической теории [19].

Принимается, что газовая фаза состоит из компонентов с существенно отличающимися коэффициентами бинарной диффузии. Для описания массопереноса в ней используется модель «пылевидного газа» [20]. Модель массопереноса в жидкой фазе учитывает эффективную диффузию и капиллярное впитывание жидкости.

Температуры всех фаз предполагаются одинаковыми. Теплоперенос внутри каталитической пластины осуществляется за счет эффективной теплопроводности и переноса тепла газожидкостным потоком.

С учетом указанных предположений математическая модель состоит из следующих уравнений:

$$\frac{d(\alpha_g N_i)}{dl} = \nu_i W_g + R_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad (3)$$

$$\frac{d}{dl} \left[D_l \alpha_l \rho_l \frac{dC_i}{dl} \right] - \frac{d}{dl} [u_l \alpha_l \rho_l C_i] + \nu_i M_i W_l - R_i M_i = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент; W — скорость реакции, кмоль/(м³·с); N_i — поток i -го вещества в газовой фазе, кмоль/(м²·с); R_i — скорость испарения, кмоль/(м³·с); D — коэффициент эффективной диффузии, м²/с; ρ — плотность, кг/м³; C_i — массовая доля i -го компонента в жидкой фазе; u — скорость впитывания, м/с; M_i — молекулярная масса i -го компонента, кг/кмоль. Здесь и далее индексом l обозначены величины, относящиеся к жидкой фазе, g — к газовой фазе; $i = 1$ — H₂, $i = 2$ —

углеводород-реагент (α -метилстирол), $i = 3$ — углеводород-продукт (кумол). Суммируя уравнение (4) по всем i и учитывая, что $\sum_{i=1}^3 C_i = 1$, получаем уравнение для конвективного потока жидкой фазы:

$$\frac{d}{dl} [u_l \alpha_l \rho_l] = - \sum_{i=1}^3 R_i M_i. \quad (5)$$

Соотношения между потоками в газовой фазе основаны на модели «пылевидного газа»:

$$\left(\frac{P_g}{RT} \right) \frac{dx_i}{dl} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{ij}^*} - \frac{N_i}{D_{ik}^*} - \frac{x_i}{RT} \left(\frac{B_0 P_g}{\mu_g D_{ik}^*} + 1 \right) \frac{dP_g}{dl}, \quad i = 1, 2, 3; \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^3 \frac{N_i}{D_{ik}^*} = - \frac{B_0 P_g}{RT \mu_g} \sum_{i=1}^3 \frac{x_i}{D_{ik}^*} \frac{dP_g}{dl}. \quad (7)$$

Здесь

$$D_{ij}^* = D_{ij} \frac{\varepsilon}{\tau}; \quad D_{ij} = D_{ij}^0 \frac{P_g^0}{P_g} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,7}$$

— коэффициент бинарной диффузии;

$$D_{ik}^* = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r_g}{\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

— коэффициент кнудсеновской диффузии;

$B_0 = \frac{\varepsilon (r_g)^2}{8\tau}$ — проницаемость газонаполненных пор;

$$r_g = \frac{\int_{r^*(l)}^{r_{\max}} r f(r) dr}{\int_{r^*(l)}^{r_{\max}} f(r) dr};$$

x_i — мольная доля i -го компонента в газовой фазе; R — универсальная газовая постоянная; μ — коэффициент динамической вязкости; ε — пористость; τ — коэффициент извилистости пор.

Дифференциальное уравнение для расчета критического радиуса пор r^* следует из закона Дарси для жидкой фазы и формулы для расчета капиллярного давления:

$$u_l = -\gamma_l \left(\frac{dP_g}{dl} - \frac{dP_{cap}}{dl} \right), \quad P_{cap} = \frac{2\sigma \cos \varphi}{r^*},$$

$$\gamma_l = \frac{\varepsilon}{8\tau\mu_l} (r_l)^2, \quad r_l = \int_{r_{\min}}^{r^*(l)} r f(r) dr \bigg/ \int_{r_{\min}}^{r^*(l)} f(r) dr,$$

$$\frac{dr^*}{dl} = - \left(u_l + \gamma_l \frac{dP_g}{dl} \right) \bigg/ \frac{\gamma_l 2\sigma \cos \varphi}{(r^*)^2}, \quad (8)$$

где γ_l — проницаемость жидконаполненных пор, $\text{м}^2/(\text{Па}\cdot\text{с})$; φ — угол смачивания; σ — коэффициент поверхностного натяжения, $\text{Дж}/\text{м}^2$. Необходимо отметить, что в данном случае капиллярное давление P_{cap} зависит от координаты l и имеет смысл среднего капиллярного давления по ансамблю пор, находящихся в объеме $(l, l+\Delta l)$. Значение среднего капиллярного давления связано уравнением Лапласа со средним значением радиуса кривизны мениска $r^*/\cos \varphi$ на границе раздела жидкость — газ для данного значения координаты l .

Тепловой баланс каталитической пластины представлен уравнением

$$\frac{d}{dl} \left[\lambda \frac{dT}{dl} \right] - \left[\sum_{i=1}^3 \alpha_g N_i M_i c_{pg_i} + u_l \alpha_l \rho_l c_{pl} \right] \frac{dT}{dl} +$$

$$+ W_g Q_g + W_l Q_l - \sum_{i=2}^3 R_i M_i H_i = 0, \quad (9)$$

где $\lambda = \varepsilon \alpha_g \lambda_g + \varepsilon \alpha_l \lambda_l + (1-\varepsilon) \lambda_{cat}$ — коэффициент теплопроводности, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Q — теплота реакции, H_i — теплота испарения.

Скорости реакций в газовой и жидкой фазах в уравнениях (3), (4), (9) определяются следующими кинетическими выражениями:

$$W_g = k_g \alpha_g (P_g)^{(m_1+m_2)} (x_1)^{m_1} (x_2)^{m_2},$$

где $k_g = k_{0,g} \exp \left(-\frac{E_g}{RT} \right)$;

$$W_l = k_l \alpha_l (C_1^*)^{m_1} (C_2^*)^{m_2},$$

где $k_l = k_{0,l} \exp \left(-\frac{E_l}{RT} \right)$. Скорости межфазовых переходов, отнесенные к единице объема катализатора, могут быть рассчитаны по формулам, следующим из [19]:

$$R_i = A_i \frac{q}{1-0,5q} P_g S_{l,g} \sqrt{\frac{1}{M_i RT}} (x_i^{eq} - x_i),$$

где

$$x_i^{eq} = C_i^* \frac{P_i^0(T)}{P_g} \exp \left(-\frac{2\sigma V_i \cos \varphi}{RT r^*} \right);$$

$$S_{l,g} = \frac{4\varepsilon S \alpha_l (1 - \alpha_l^{z-1})}{\tau(z-2)(1-\varepsilon)(1+\sin \varphi)}.$$

Расчет удельной площади межфазной поверхности $S_{l,g}$ приведен в [21].

Граничные условия. Отметим, что правильная постановка граничных условий, при которых выполняется закон сохранения, с учетом многокомпонентности смеси и многофазности изучаемой системы является трудной проблемой. На наш взгляд, наиболее обоснованными представляются приводимые ниже условия.

На левой стороне пластины ($l=0$) условия для потоков вещества в газовой фазе могут быть получены из [22] и сформулированы в следующем виде:

$$N_1 = \frac{P}{RT} \beta_{12} (x_{1,b} - x_1) + \tilde{x}_1 \sum_{i=1}^3 N_i; \quad (10)$$

$$N_j = \frac{P}{RT} \beta_{12} \frac{1}{\beta_{12}/\beta_{23} + \tilde{x}_1(1-\beta_{12}/\beta_{23})} \times$$

$$\times ((x_{j,b} - x_j) + \tilde{x}_j(1-\beta_{12}/\beta_{23})(x_{1,b} - x_1)) +$$

$$+ \tilde{x}_j \sum_{i=1}^3 N_i, \quad j = 2, 3; \quad (11)$$

$$\lambda \frac{dT}{dl} = \left(\beta_{T,0} + \sum_{j=1}^3 c_{pg_j} M_j N_j \alpha_g + \alpha_l \rho_l u_l c_{pl} \right) \times$$

$$\times (T - T_b); \quad (12)$$

$$D_l \frac{dC_i}{dl} = (\beta_l + u_l)(C_i - C_{i,b}), \quad i = 1, 2, 3;$$

$$P_g = P_{g,b}, \quad \alpha_l = \alpha_{l,b} \quad (13)$$

(индексом b обозначены величины, относящиеся к внешнему потоку). В выражениях (10), (11) \tilde{x}_j соответствует мольной доле вещества, переносимого стефановским потоком в пограничном слое, и может принимать значения между $x_{j,b}$ и $x_j|_{l=0}$. В дальнейших расчетах принималось $\tilde{x}_j = x_{j,b}$. Коэффициенты массообмена β_{ij} , входящие в эти формулы, находят из критериальных зависимостей для расчета числа Шервуда [23]:

$$\beta_{ij} = \frac{\text{Sh}_{ij} D_{ij}}{L};$$

$$\text{Sh}_{ij} = 2 + 0,6 \text{Re}^{0,5} \text{Sc}_{ij}^{0,33}; \quad \text{Sc}_{ij} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{ij}}.$$

Коэффициент теплообмена оценивается по формуле

$$\beta_{T,0} = \frac{\text{Nu}(\alpha_g \lambda_g + \alpha_l \lambda_l)}{L} \Big|_{l=0},$$

где

$$\text{Nu} = 2 + 0,6 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{0,33},$$

$$\text{Pr} = \mu_g \sum_{i=1}^3 c_{pg_i} x_i / \rho_g (\alpha_g \lambda_g + \alpha_l \lambda_l).$$

Граничные условия для потоков вещества в газовой фазе на правой стороне пластины ($l = L$) получены аналогично (10), (11):

$$N_1 = \frac{P}{RT} \beta_{12} (x_1 - x_{1,b}) + \tilde{x}_1 \sum_{i=1}^3 N_i; \quad (14)$$

$$N_j = \frac{P}{RT} \beta_{12} \frac{1}{\beta_{12}/\beta_{23} + \tilde{x}_1 (1 - \beta_{12}/\beta_{23})} \times \\ \times ((x_j - x_{j,b}) + \tilde{x}_j (1 - \beta_{12}/\beta_{23})(x_1 - x_{1,b})) + \\ + \tilde{x}_j \sum_{i=1}^3 N_i, \quad j = 2, 3. \quad (15)$$

Кроме того, при $l = L$ заданы условия:

$$\lambda \frac{dT}{dl} = \left(\beta_{T,L} - \sum_{j=1}^3 c_{pg_j} M_j N_j \alpha_g - \alpha_l \rho_l u_l c_{pl} \right) \times \\ \times (T_b - T); \quad (16)$$

$$\frac{dC_i}{dl} = 0, \quad i = 1, 2, 3; \quad \frac{d\alpha_l}{dl} = 0. \quad (17)$$

Здесь

$$\beta_{T,L} = \frac{\text{Nu}(\alpha_g \lambda_g + \alpha_l \lambda_l)}{L} \Big|_{l=L}.$$

Формально уравнения (3)–(17) представляют нелинейную краевую задачу для системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Безразмерный вид модели представлен в приложении (более детально см. [24]). Ниже приведены значения входящих в модель параметров,

рассчитанные применительно к условиям реакции гидрирования α -метилстирола в кумол:

$$L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad \bar{r} = 10^{-6} \text{ м}; \quad S = 10^7 \text{ 1/м}; \quad \varepsilon = 0,5;$$

$$\tau = 1,5; \quad \lambda_{cat} = 0,3 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \quad P_{g,b} = 10^5 \text{ Па};$$

$$T_b = 405 \text{ К}; \quad x_{1,b} = 0,6; \quad x_{2,b} = 0,4;$$

$$C_{1,b} = 0,4 \cdot 10^{-4}; \quad C_{2,b} = 1 - C_{1,b}; \quad \text{Re} = 100;$$

$$M_1 = 2 \text{ кг/кмоль}; \quad M_2 = 118 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_3 = 120 \text{ кг/кмоль}; \quad c_{pg_1} = 14425 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$c_{pg_2} = 1237 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$c_{pg_3} = 1271 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$\lambda_{g_1} = 0,181 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \quad \lambda_{g_2} = 0,019 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)};$$

$$\mu_g = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}; \quad c_{pl} = 1780 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$\lambda_l = 0,1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \quad \mu_l = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

$$D_{12}^0 = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}; \quad D_{13}^0 = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$D_{23}^0 = 0,21 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}; \quad D_l^0 = 0,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$\nu_1 = \nu_2 = -\nu_3 = 1; \quad b_g = \frac{RT_b}{E_g} = 0,08,$$

$$b_l = \frac{RT_b}{E_l} = 0,05, \quad Q_g = 1,09 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль};$$

$$Q_l = 1,06 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}; \quad P_1^0 = 0,267 \cdot 10^9 \text{ Па};$$

$$P_2^0 = 131,57 \exp \left(16,45 - \frac{3644,30}{T - 64,65} \right) \text{ [Па]};$$

$$P_3^0 = 131,57 \exp \left(15,92 - \frac{3363,6}{T - 63,37} \right) \text{ [Па]};$$

$$H_2 = 3,43 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}; \quad H_3 = 3,125 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг};$$

$$\varphi = 60^\circ; \quad \sigma = 0,025 \text{ Дж/м}^2.$$

Для численного исследования зависимости решения задачи (3)–(17) от различных параметров модели использовался пакет прикладных программ «VPR-Q» [25]. В этом пакете реализован метод продолжения по параметру применительно к общей формулировке нелинейной краевой задачи. Метод предусматривает возможность ветвления решений при некоторых значениях параметра в ходе продолжения решения. Применение пакета позволило получить важные характеристики процесса, в том числе исследовать множественность стационарных режимов.

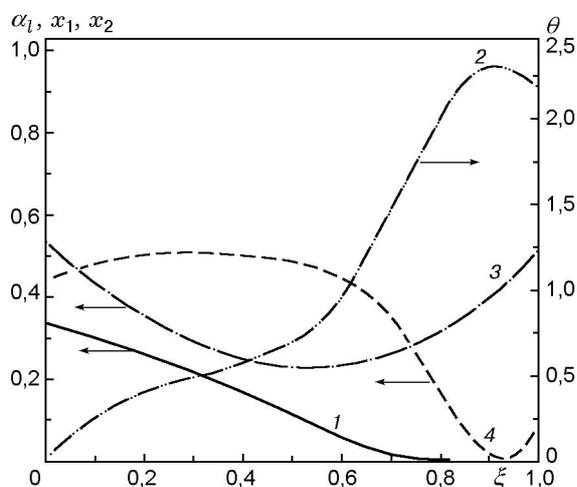


Рис. 2. Распределение доли жидкой фазы α_l (1), безразмерной температуры θ (2), мольных долей водорода x_1 (3), α -метилстирола x_2 (4) по толщине пластины:

$\Phi_M = 11$, верхний режим

Обратим внимание на то, что рассматриваемая краевая задача имеет особенность, связанную с моделированием фазовых переходов. А именно, при $\alpha_l = 0$ и $\alpha_g = 1$ происходит вырождение дифференциальных уравнений (4), (5). Для расчета частично высохшей пластины с областью высыхания, примыкающей к границе $l = L$ ($\alpha_g = 1$ при $l_* \leq l \leq L$), формулируется краевая задача, в которой по заданному положению левой границы l_* области высыхания требуется найти значение предэкспоненциального множителя $k_{0,g}$ в кинетическом выражении для скорости реакции в газовой фазе. Достигается это следующим образом. При сохранении условий непрерывности потоков при $l = l_*$, в уравнениях модели (4), (10) скорость реакции в жидкой фазе полагается равной нулю при $l \geq l_*$. При этом продолжение по параметру $k_{0,g}$ осуществляется от $k_{0,g} = 0$ до тех пор, пока α_g не станет близким к 1 во всей высыхающей области. Таким образом, мы получаем решение, в котором в области $l_* \leq l \leq L$ пластина практически является сухой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате вычислительного эксперимента были получены стационарные распределения по толщине пластины скорости пропитки жидкости, температуры, давления, доли и состава газовой (жидкой) фазы.

Существенное влияние на характер стационарных режимов работы каталитической пластины оказывает доля ее внешней смоченности $\alpha_{l,b}$. При увеличении значения $\alpha_{l,b}$ впитывание жидкости, обусловленное капиллярными силами, способно привести к полному заполнению объема пор жидкостью. Однако при уменьшении $\alpha_{l,b}$ возможны режимы, когда тепло, выделяемое в ходе реакции, приводит к росту температуры и испарению компонентов реакционной среды. В этих условиях реализуется стационарный режим частичной смоченности внутренней поверхности с образованием внутри пластины сухой зоны и двухфазной зоны, в которой сосуществуют газовая и жидкая фазы. Пример профилей для данного режима показан на рис. 2. При $\alpha_{l,b} = 0,34$ доля затопленных пор (кривая 1) монотонно убывает по толщине пластины, и вблизи правой внешней поверхности пластина полностью высыхает. Профили концентраций и температуры свидетельствуют о том, что реакция наиболее активно протекает в сухой зоне. Концентрация испарившегося органического реагента значительно уменьшается внутри сухой зоны, в то время как в двухфазной зоне его концентрация увеличивается вследствие испарения. Взаимодействие этих двух процессов (экзотермической реакции и испарения) приводит к немонотонному изменению температуры внутри каталитической пластины. Максимального значения температура достигает внутри сухой зоны, а наибольший ее рост наблюдается вблизи границы между сухой и двухфазной зонами.

На рис. 3 представлена зависимость фактора эффективности (η) от параметра Φ_M для различных значений $\alpha_{l,b}$, где

$$\eta = \left(\int_0^L (W_g(x_1, x_2, T, P_g) + W_l(C_1, C_2, T)) dl \right) / \left((W_g(x_{1,b}, x_{2,b}, T_b, P_{g,b}) + W_l(C_{1,b}, C_{2,b}, T_b)) L \right),$$

$$\Phi_M = k_{g,b} \frac{RT_b}{\beta_{12} P_{g,b}} L.$$

При больших значениях доли внешней смоченности (на рис. 3 для $\alpha_{l,b} = 0,62$) эффективность монотонно уменьшается с увеличением Φ_M . Пластина остается практически изотермичной вследствие интенсивного теплопереноса, связанного с пропиткой пор пластины жидкостью. Поведение зависимости $\eta(\Phi_M)$ в

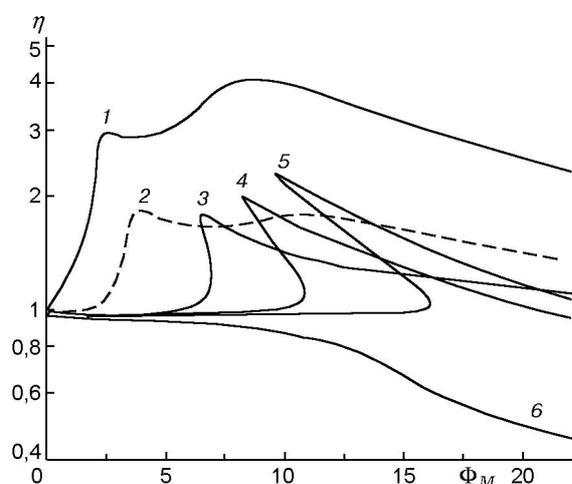


Рис. 3. Влияние параметров $\alpha_{l,b}$ и Φ_M на фактор эффективности:

$\alpha_{l,b}$: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,26; 5 — 0,34; 6 — 0,62

этом случае напоминает поведение аналогичной зависимости для однофазной экзотермической реакции на каталитической пластине при наличии внутридиффузионного торможения. С уменьшением доли внешней смоченности монотонность рассматриваемой зависимости нарушается, и возникают точки локального максимума (при $\alpha_{l,b} \leq 0,34$ на рис. 3). Для промежуточных значений $\alpha_{l,b} = 0,2 \div 0,34$ имеет место множественность стационарных режимов. Для пластины с несмоченной внешней поверхностью максимальное значение фактора эффективности существенно превышает 1,0 вследствие разогрева пластины в ходе экзотермической реакции.

Таким образом, установлено наличие трех различных фазовых стационарных состояний пористой каталитической пластины:

- практически несмоченной пористой структуры, когда жидкость находится на внешней поверхности пластины и вся испаряется в тонком приповерхностном слое (кривая 1 на рис. 3);
- затопленной пористой структуры, когда жидкость фильтруется через пластину (кривая 6 и нижние ветви на кривых 2–5 на рис. 3);
- частично смоченной пористой структуры (верхние ветви на кривых 2–5 на рис. 3).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИСПАРЕНИЯ И РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

На рис. 4,а представлена зависимость доли сухой зоны в пластине ($\delta = (L - l_*)/L$)

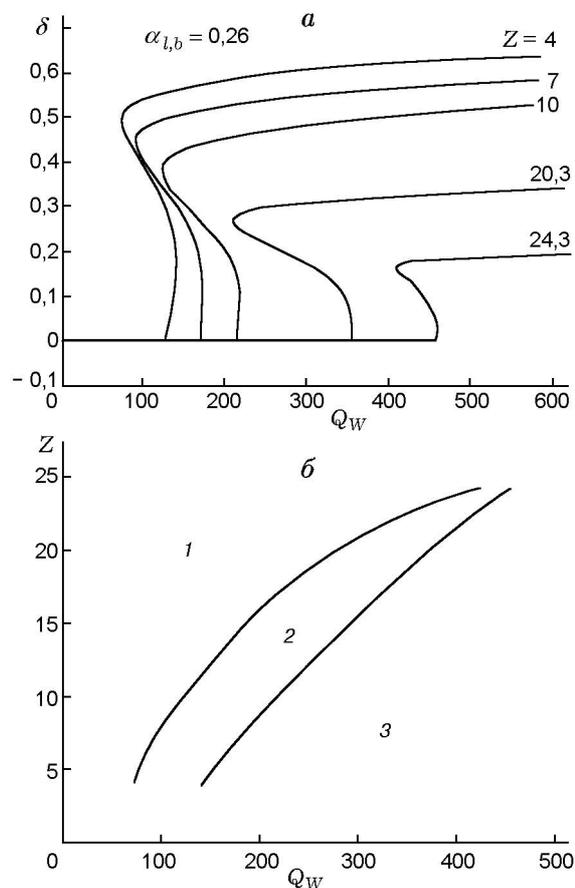


Рис. 4. Влияние тепловыделения (Q_W) и потребления тепла (Z) на долю сухой области (δ) внутри зерна катализатора (а). Бифуркационная диаграмма стационарных решений при изменении параметров Q_W и Z (б):

1, 3 — области единственности режимов (1 — режим затопленной пластины, 3 — частично смоченной), 2 — область множественности решений

от скорости тепловыделения в ходе реакции ($Q_W = \Phi_M \text{Vi}_T \text{Le} \Delta \theta_{ad,g}$) при $\alpha_{l,b} = 0,26$. Рассмотрено влияние параметра, характеризующего потребление тепла в результате испарения: $Z = \text{Vi}_T \text{Le} \Delta H_2$, на поведение данной зависимости. Отметим, что в зависимости от комплексов Q_W и Z возможно существование до трех стационарных режимов работы пластины. Нижняя ветвь кривых на рис. 4,а соответствует двухфазной пластине, когда полностью сухая зона не образуется. Появление сухой зоны приводит к ее расширению в результате испарения, вызванного активным протеканием реакции в сухой зоне. Процесс переходит на верхний частично смоченный режим. Таким образом, появление множественности связано с воз-

никновением сухой горячей зоны внутри пластины. На осушение пластины и ее локальный разогрев влияет взаимодействие процессов выделения тепла в ходе реакции и потребления тепла в результате испарения. Чем больше значение Z , тем больше требуется выделенного в ходе реакции тепла для зажигания горячей зоны внутри пластины. При этом величина сухой зоны существенно уменьшается с увеличением Z . В результате можно выделить области единственности и множественности режимов в зависимости от Q_W и Z . Области 1 и 3 на рис. 4,б определяют области единственности режимов, соответствующие режиму затопленной пластины (область 1) и частично смоченной пластины (область 3). Между ними существует область множественности решений (область 2).

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НА МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Связанная с осушением пластины множественность стационарных режимов существенно зависит от пропитки пластины жидкостью. Характеристикой смачиваемости пористой структуры является угол смачивания φ . В связи с этим проводилось исследование влияния угла смачивания φ и доли $\alpha_{l,b}$ на область множественности. Результаты представлены на рис. 5,а. Для различных значений $\alpha_{l,b}$ получены области множественности стационарных состояний, ограниченные верхней и нижней ветвями. Верхняя ветвь отвечает тем значениям Φ_M , при которых происходит зажигание пластины, а нижняя ветвь — значениям Φ_M , соответствующим точкам потухания. При $\alpha_{l,b} < 0,3$ уменьшение угла смачивания φ , соответствующее увеличению скорости впитывания, приводит к расширению области множественности. Однако начиная с некоторого значения $\alpha_{l,b}$ эта область сужается с увеличением $\alpha_{l,b}$ и полностью исчезает для малых углов смачивания. В этом случае происходит заполнение пор пластины жидкостью и сухая зона внутри пластины не образуется. При больших углах смачивания пластина остается практически сухой. На рис. 5,б представлены области значений параметров, в которых вследствие или слабой пропитки пластины жидкостью (зона 1), или, наоборот, затопления пластины (зона 2) множественность стационарных состояний не реализуется.

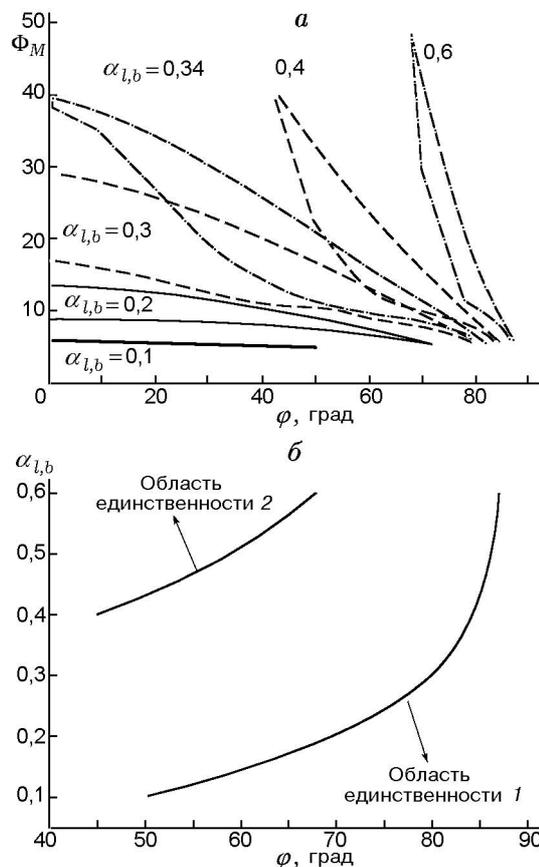


Рис. 5. Влияние параметра $\alpha_{l,b}$ на бифуркационную диаграмму стационарных решений (а). Области единственности решений для параметров смачивания φ и $\alpha_{l,b}$ при любом значении Φ_M (б)

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Хорошим критерием соответствия модели эксперименту является зависимость перегрева пластины от скорости подачи жидкости при постоянстве остальных параметров. В работе [17] был измерен перегрев зерна катализатора для реакции гидрирования α -метилстирола в кумол, результаты которого приведены на рис. 6 штриховой линией. Сплошными линиями на рис. 6 представлены результаты расчетов по приводимой в данной статье модели. Для разных значений числа Пекле Pe_T были рассчитаны зависимости безразмерной температуры на правой стороне пластины ($\theta|_{l=L}$) от фактической скорости впитывания жидкости на левой стороне катализатора ($\alpha_{l,b}u_{l,0}/u_{l,0}|_{l=0}$), которая практически соответствует скорости подачи жидкости. Безразмерная температура

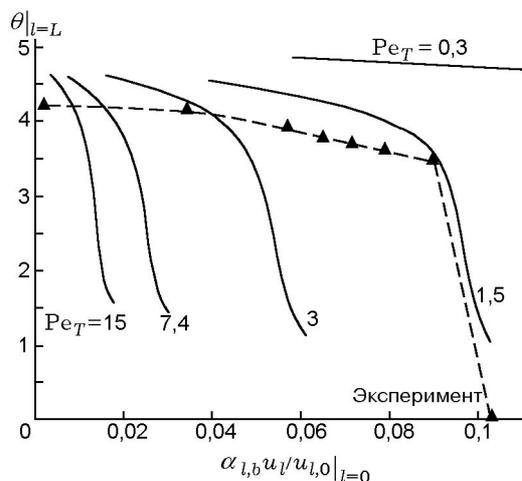


Рис. 6. Влияние наблюдаемой скорости впитывания и параметра Re_T на перегрев правой стороны пластины катализатора

определена как перегрев правой стороны катализатора относительно температуры внешнего потока: $\theta|_{l=L} = (T|_{l=L} - T_b)E_g/R(T_b)^2$.

Из рис. 6 следует хорошее совпадение результатов численного и каталитического экспериментов. При минимальной скорости впитывания жидкости перегрев зерна максимальный. Большая температура на правой стороне катализатора свидетельствует о существовании внутри него сухой зоны. При увеличении скорости впитывания величина сухой зоны уменьшается и температура незначительно снижается до тех пор, пока жидкость не достигнет правой стороны катализатора, после чего происходит резкое падение температуры. Чем больше значение параметра Re_T , тем меньшее количество подаваемой жидкости способно привести к затоплению пластины. Это свидетельствует о значительном влиянии теплопроводности катализатора, обеспечивающей перенос тепла от разогретой несмоченной поверхности в зону испарения подаваемой на катализатор жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель каталитического процесса на пористой каталитической пластине, которая учитывает многофазность и многокомпонентность смеси, экзотермическую реакцию, протекающую в газовой и жидкой фазах, впитывание и испарение жидкости, процессы тепло- и массопереноса.

В зависимости от условий реализации процесса на каталитической пластине численно установлено наличие трех стационарных режимов: 1) затопленной пластины; 2) сухой пластины; 3) двухфазного режима. В двухфазном режиме за счет испарения, вызванного повышением температуры в ходе экзотермической реакции, часть пластины остается сухой, в то время как остальная часть частично смочена жидкостью. Исследована зависимость степени использования катализатора для каждого из этих режимов. Показано, что существование областей множественности стационарных режимов связано с взаимодействием процессов генерации тепла в ходе экзотермической реакции и поглощением тепла в результате межфазовых переходов. Изучено влияние параметров смачивания на область множественности стационарных режимов. Показано, что при достаточно большой или малой скоростях пропитки пластины жидкостью краевая задача имеет только одно решение. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными по влиянию теплопроводности катализатора и скорости пропитки на перегрев. При этом получено достаточно хорошее согласование расчетных и экспериментальных результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ. УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ В БЕЗРАЗМЕРНОМ ВИДЕ

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi}(\alpha_g \bar{N}_i) &= \nu_i \Phi_M \alpha_g x_1 x_2 \exp\left(\frac{\theta}{1 + b_g \theta}\right) + \\ &+ \Lambda_{i,g} \bar{P} \bar{S}_{l,g} \sqrt{\frac{1}{1 + b_g \theta}} (x_i^{eq} - x_i), \\ \frac{\bar{P}}{1 + b_g \theta} \frac{dx_i}{d\xi} &= Bi_M \sum_{i=1, i \neq j}^3 \frac{x_i \bar{N}_j - x_j \bar{N}_i}{D_{ij}^*/D_{12}^*} - \\ &- \bar{N}_i Bi_M \frac{D_{12}^*}{D_{ik}^*} - \frac{x_i}{1 + b_g \theta} \left(1 + \gamma \bar{P} \frac{D_{12}^*}{D_{ik}^*}\right) \frac{d\bar{P}}{d\xi}, \\ \sum_i Bi_M \bar{N}_i \frac{D_{12}^*}{D_{ik}^*} &= -\frac{1}{1 + b_g \theta} \times \\ &\times \left(1 + \gamma \sum_i \bar{P} \frac{D_{12}^*}{D_{ik}^*}\right) \frac{d\bar{P}}{d\xi}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\text{Pe}_M} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{D_l}{D_{l,0}} \alpha_l \frac{dC_i}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} (\bar{u}_l \alpha_l C_i) + \\ & + \nu_i \frac{M_i}{M_1} \Phi_{M,l} \alpha_l C_1 C_2 \exp \left(\frac{b_g \theta}{1 + b_g \theta} \frac{1}{b_l} \right) - \\ & - \Lambda_{i,l} \bar{P} \bar{S}_{l,g} \sqrt{\frac{1}{1 + b_g \theta}} (x_i^{eq} - x_i) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} (\bar{u}_l \alpha) &= \bar{P} \bar{S}_{l,g} \sqrt{\frac{1}{1 + b_g \theta}} \times \\ & \times \sum_i \left[-\Lambda_{i,l} (x_i^{eq} - x_i) \right], \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{r}^*}{d\xi} = -(\bar{u}_l + (\bar{r}_l)^2 G \frac{d\bar{P}_g}{d\xi}) / \frac{(\bar{r}_l)^2}{(\bar{r}^*)^2},$$

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} - \left(\alpha_l \text{Bi}_T \text{Le} \sum_i \bar{N}_i \frac{c_{pgi}}{c_{pg}} + \bar{u}_l \alpha_l \text{Pe}_T - \frac{d \ln \lambda}{d\xi} \right) \times \\ & \times \frac{d\theta}{d\xi} + \Phi_M \text{Bi}_T \text{Le} \Delta \theta_{ad,g} \exp \left(\frac{\theta}{1 + b_g \theta} \right) x_1 x_2 + \\ & + \Phi_{M,l} \text{Pe}_T \Delta \theta_{ad,l} \exp \left(\frac{1}{b_l} \frac{b_g \theta}{1 + b_g \theta} \right) C_1 C_2 - \bar{P} \bar{S}_{l,g} \times \\ & \times \text{Bi}_T \text{Le} \sqrt{\frac{1}{1 + b_g \theta}} \sum_j \Lambda_{j,g} (x_j^{eq} - x_j) \Delta H_j = 0. \end{aligned}$$

Граничные условия в безразмерном виде

$\xi = 0$ (соответствует знаку +), $\xi = 1$ (соответствует знаку -):

$$\bar{N}_1 = x_{1,b} \sum_{i=1}^3 \bar{N}_i \pm (x_{1,b} - x_1),$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_j &= x_{j,b} \sum_{i=1}^3 \bar{N}_i \pm \frac{1}{\beta_{12}/\beta_{23} + x_{1,b}(1 - \beta_{12}/\beta_{23})} \times \\ & \times \left((x_{j,b} - x_j) + x_{j,b}(1 - \beta_{12}/\beta_{23})(x_{1,b} - x_1) \right), \end{aligned}$$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \text{Bi}_T \left[\left(\alpha_g \text{Le} \sum_i \frac{c_{pgi}}{c_{pg}} \bar{N}_i + \alpha_l \bar{u}_l \frac{\text{Pe}_T}{\text{Bi}_T} \right) \pm 1 \right] \theta.$$

$\xi = 0$:

$$\frac{D_l}{D_l^0} \frac{1}{\text{Pe}_M} \frac{dC_i}{d\xi} = \left(\frac{\beta_l}{u_{0,l}} + \bar{u}_l \right) (C_i - C_{i,b});$$

$$\bar{P} = 1; \quad \alpha_l = \alpha_{l,b}.$$

$\xi = 1$:

$$\frac{dC_i}{d\xi} = 0, \quad \frac{d\alpha_l}{d\xi} = 0.$$

Безразмерные комплексы и переменные

$$\xi = \frac{l}{L}; \quad \bar{P} = \frac{P_g}{P_{g,b}}; \quad b_g = \frac{RT_b}{E_g}; \quad \theta = \frac{T - T_b}{b_g T_b};$$

$$\bar{N}_i = N_i \frac{RT_b}{\beta_{12} P_{g,b}}; \quad \bar{r}^* = \frac{r^*}{r};$$

$$\bar{r}_g = \frac{r_g}{\bar{r}} = \int_{r^*}^{r_{\max}} r f(r) dr / \int_{r^*}^{r_{\max}} \bar{r} f(r) dr;$$

$$\bar{r}_l = \frac{r_l}{\bar{r}} = \int_{r_{\min}}^{r^*} r f(r) dr / \int_{r_{\min}}^{r^*} \bar{r} f(r) dr;$$

$$u_{l,0} = \frac{\varepsilon \bar{r}}{8\tau} \frac{2\sigma \cos \varphi}{\mu_l L}; \quad \bar{u}_l = \frac{u_l}{u_{l,0}}; \quad G = \frac{\bar{r} P_{g,b}}{2\sigma \cos \varphi};$$

$$\Phi_M = k_{0,g} \exp \left(-\frac{1}{b_g} \right) \frac{RT_b}{\beta_{12} P_{g,b}} L;$$

$$\Phi_{M,l} = k_{0,l} \exp \left(-\frac{1}{b_l} \right) \frac{M_1}{\rho_l u_{l,0}} L;$$

$$\text{Bi}_M = \frac{\beta_{12} L}{D_{12}^*}; \quad \text{Pe}_M = \frac{L u_{l,0}}{D_{l,0}};$$

$$\gamma = \frac{B_0 P_0}{\mu_g D_{12}^*}; \quad \text{Bi}_T = \frac{\beta_T L}{\lambda};$$

$$\text{Pe}_T = \frac{Lu_{l,0}\rho_l c_{pl}}{\lambda}; \quad \text{Le} = \frac{c_{pl}}{\beta_T} \frac{\beta_{12} P_{g,b}}{RT_b};$$

$$\Delta\theta_{ad,g} = \frac{Q_g}{c_{pg} b_g T_b}; \quad \Delta\theta_{ad,l} = \frac{Q_l}{c_{pl} b_l T_b};$$

$$\Delta H_j = \frac{H_j M_j}{c_{pg} b_g T_b}; \quad \Lambda_{i,g} = a_i \frac{LS}{\beta_{12}} \sqrt{\frac{RT_b}{2\pi M_i}};$$

$$\Lambda_{i,l} = a_i \frac{LP_{g,b} S \sqrt{M_i}}{u_{l,0} \rho_l \sqrt{2\pi RT_b}}; \quad \bar{S}_{l,g} = \frac{S_{l,g}}{S}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. **Eigenberger G., Wegerle U.** Runaway in an industrial hydrogenation reactor // Chem. Reaction Eng. Symp. 1982. P. 133.
2. **Goossens E., R. Donker, and Van den Brink F.** Reactor runaway in pyrolysis gasoline hydrogenation // Proc. of the 1st Intern. Symp. «Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fraction», Oostende, Belgium, February 17–19, 1997.
3. **Funk G. A., Harold M. P., and Ka M. Ng.** A novel model for reaction in trickle-bed with flow maldistribution // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 738.
4. **Germain A. H., Levebvre A. G. and L'Homme G. A.** Experimental study of catalytic trickle bed reactor // Adv. Chem. Ser. 1974 V. 133. P. 164.
5. **Satterfield C. N., and Ozel F.** Direct solid-catalyzed reaction of a vapor in a apparently completely wetted trickle-bed reactor // AIChE Journal. 1973. V. 19. P. 1259.
6. **Sedriks W. and Kenney C. N.** Partial wetting in trickle-bed reactors — the reduction of crotonaldehyde over a palladium catalyst // Chem. Eng. Sci. 1973. V. 28. P. 559.
7. **Shah J. T.** Gas-Liquid-Solids Reactor Design. New York: Mc Graw-Hill, 1979.
8. **Capra V., Sicardi S., Gianetto A., Smith J. M.** Effect of liquid wetting on catalyst effectiveness in trickle-bed reactor // Canad. J. Chem. Eng. 1982. V. 69, N 4. P. 282–288.
9. **Tan C. S.** Catalyst particle effectiveness with unsymmetrical boundary condition // Chem. Eng. Sci. 1980. V. 17, N 7. P. 1601–1609.
10. **Kesten A. S.** Theory and intuition in hydrazine reactor technology // AIAA Paper N 77–845. 1977. P. 12.
11. **Кириллов В. А., Кузин Н. А., Гаврилин В. Н., Кузьмин В. А.** Наблюдаемая скорость химической реакции с фазовыми превращениями на поверхности гетерогенного катализатора // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 4. С. 1–6.
12. **Кириллов В. А.** Реактора с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997.
13. **Bhatia S. K.** Partial internal wetting of catalyst particle with a distribution of a pore size // AIChE Journal. 1989. V. 35, N 8. P. 1337–1345.
14. **Kim D. H., Kim Y. G.** An experimental study of multiple steady state in porous catalyst due to phase transition // J. Chem. Eng. Japan. 1981. V. 14. P. 311–317.
15. **Watson P. C., Harold M. P.** Rate enhancement and multiplicity in a partially wetted and filled pellet: experimental study // AIChE Journal. 1994. V. 40, N 1. P. 97–111.
16. **Watson P. C., Harold M. P.** Dynamic effects of vaporization with exothermic reaction in a porous catalytic pellet // AIChE Journal. 1993. V. 39. P. 989–1006.
17. **Слинько М. Г., Кириллов В. А., Куликов А. В. и др.** Тепловые режимы частично смоченного зерна катализатора в реакциях гидрирования углеводородов // Докл. АН 2000. Т. 373, № 3. С. 359–362.
18. **Harold M. P., Watson P. C.** Bimolecular exothermic reaction with vaporization in the half-wetted slab catalyst // Chem. Eng. Sci. 1993. V. 48, N 5. P. 981–1004.
19. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
20. **Mason E. A., Malinauskas A. P.** Gas Transport in Porous Media: the Dusty Gas Model. Amsterdam: Elsevier, 1983.
21. **Хейфец Л. И., Неймарк А. В.** Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
22. **Krishna R. and Standart G. L.** Mass and energy transfer in multi component systems // Chem. Eng. Commun. 1979. V. 3, N 4. P. 201–275.
23. **Hugmark G. A.** Mass and heat transfer from rigid spheres // AIChE Journal. 1967. V. 13. P. 1219–1230.
24. **Слинько М. Г., Кириллов В. А., Михайлова И. А., Фадеев С. И.** Математическая модель каталитического процесса на пористом зерне в трехфазной системе газ — жидкость — твердое // Докл. РАН. 2001. Т. 376, № 2. С. 219–223.
25. **Фадеев С. И.** Программа численного решения нелинейных краевых задач обыкновенных дифференциальных уравнений с параметрами // Труды ИМ СО АН СССР. 1990. Т. 17. С. 104–198.

Поступила в редакцию 19/X 2001 г.,
в окончательном варианте — 28/II 2002 г.